



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 42 15 394 A 1**

21 Aktenzeichen: P 42 15 394.8
22 Anmeldetag: 11. 5. 92
43 Offenlegungstag: 18. 11. 93

51 Int. Cl.⁵:
C 09 B 11/28
C 09 B 69/10
D 06 P 1/42
D 06 P 3/76
C 09 D 11/00
D 01 F 1/06
C 08 K 5/15
// C09K 11/06, C09B
67/20, C08J 3/20

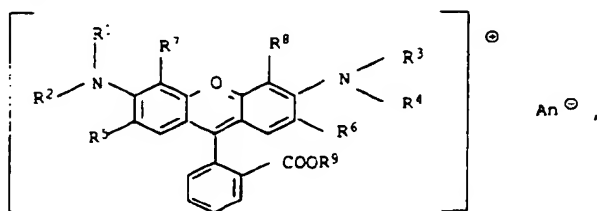
DE 42 15 394 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Albert, Bernhard, Dr., 6701 Maxdorf, DE; Mayer,
Udo, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Denzinger, Walter,
6720 Speyer, DE

54 Rhodaminderivate

57 Rhodaminderivate der Formel

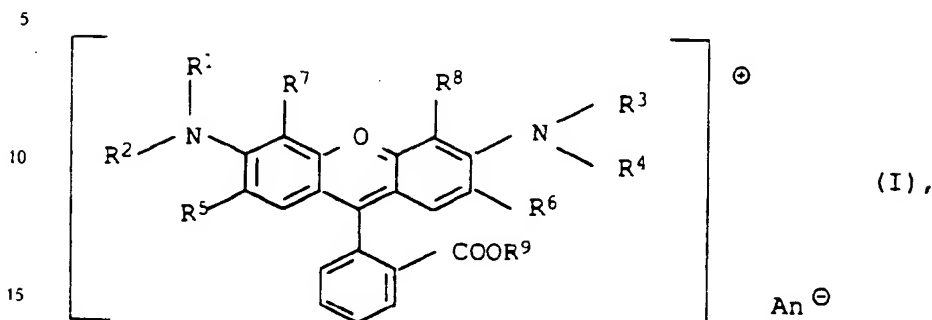


in der
R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff oder gegebenenfalls substitu-
ierten C₁-C₄-Alkyl oder jeweils R² und R⁵ oder R⁴ und R⁶
zusammen 1,3-Propylen, das substituiert sein kann,
R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ Wasserstoff oder Methyl,
R⁹ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl
oder einen Rest der Formel (C₂H₄O-)_nH, in der n für 2 oder 3
steht, und

An[⊖] das Äquivalent eines Anions, das sich von einem
Polymerisat oder Polykondensat ableitet, das jeweils saure
Gruppen enthält, bedeuten,
sowie ihre Verwendung zum Färben von Polyacrylnitrilfa-
sern, zur Einarbeitung in Polymere oder zur Herstellung von
Tinten.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Rhodaminderivate der Formel I



in der

- 120 R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituierten C₁—C₄-Alkyl oder jeweils R² und R⁴ oder R⁴ und R⁶ zusammen 1,3-Propylen, das ein- bis dreifach durch C₁—C₄-Alkyl substituiert sein kann,
 R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl, R⁹ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁—C₄-Alkyl oder einen Rest der Formel (C₂H₄O—)_nH, in der n für 2 oder 3 steht, und
 125 An[⊖] das Äquivalent eines Anions, das sich von einem Polymerisat oder Polykondensat ableitet, das jeweils saure Gruppen enthält, bedeuten,
 sowie ihre Verwendung zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, zur Einarbeitung in Polymeren oder zur Herstellung von Tinten.

130 Rhodaminfarbstoffe sind an sich bekannt und gehören zur Klasse der Xanthenfarbstoffe. Beispielfhaft seien C.I. Basic Red 1 (45—160), C.I. Basic Violet 10 (45—170) oder C.I. Basic Violet 11 (45 175) genannt.

Die bekannten Rhodaminfarbstoffe zeichnen sich durch eine brillante Eigenfarbe aus. Drucke oder Färbungen mit diesen Rhodaminfarbstoffen weisen jedoch in der Regel eine sehr geringe Lichtechtheit auf und verlieren ihre Brillanz durch Abtrübung oder durch Verminderung der Fluoreszenz.

135 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, neue Rhodaminderivate bereitzustellen, die diese Nachteile nicht mehr oder nur noch in geringem Maß aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Rhodaminderivate der Formel I gefunden.

Alle in der obengenannten Formel I auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

140 Wenn in der obengenannten Formel I substituierte Alkylgruppen auftreten, so können als Substituenten z. B. Hydroxy, C₁—C₄-Alkoxy, Cyano oder Phenyl in Betracht kommen.

Reste R¹, R², R³, R⁴ und R⁹ sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, 2-Methoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2-Ethoxyethyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyano-
 145 propyl, 2- oder 4-Cyanobutyl, Benzyl oder 1- oder 2-phenylethyl.

Reste R⁹ sind weiterhin z. B. 5-Hydroxy-3-oxapentyl oder 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl.

Die Reste R² und R⁵ oder R⁴ und R⁶ können jeweils zusammen auch 1,3-Propylen bedeuten, das ein- bis dreifach durch C₁—C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, substituiert sein kann. In diesem Falle können z. B. folgende Reste in Betracht kommen: —CH₂—CH₂—CH₂—, —CH(CH₃)—CH₂—CH₂—, —CH(CH₃)—CH₂—CH(CH₃)— oder —C(CH₃)₂—CH₂—CH(CH₃)—, wobei der letztgenannte Rest vorzugs-
 150 weise so eingebaut ist, daß das tertiäre Kohlenstoffatom dem Stickstoffatom benachbart ist.

An[⊖] ist das Äquivalent eines Anions, das sich von einem Polymerisat oder Polykondensat ableitet, das jeweils saure Gruppen enthält.

Unter sauren Gruppen in erfindungsgemäßem Sinn ist insbesondere die Carboxylat- oder Hydroxysulfonat-
 155 gruppe zu verstehen.

Anionische Polymerisate können entweder Homopolymerisate oder Copolymerisate sein.

Geeignete Monomere, die saure Gruppen aufweisen und die den anionischen Polymerisaten zugrundeliegen sind z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, die Halbestere aus Maleinsäure oder Fumarsäure mit niederen Alkoholen, insbesondere C₁—C₄-Alkanolen, N—(1-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-2-yl)acrylamid, N—(1-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-2-yl)acryla-
 160 mid, N—(1-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-2-yl)methacrylamid oder 3-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-1-en.

Geeignete Comonomere sind z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Hydroxymethylacrylamid, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Vinylacetat, N-Vinylformamid, Maleinsäureanhydrid oder Methylvinyl-
 165 lether.

Die Homo- oder Copolymerisate weisen in der Regel ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 300000, vorzugsweise 1000 bis 100 000, auf.

170 Wenn An[⊖] sind von einem Copolymerisat ableitet, so weist dies im allgemeinen einen Anteil von 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-%, an Monomeren mit sauren Gruppen und einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, an Comonomeren, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polymeri-
 175 sats, auf.

Geeignete Polykondensate, die saure Gruppen aufweisen, sind beispielsweise Polykondensate auf Basis von Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren, Formaldehyd und Naphthalin- und Methylnaphthalinsulfonsäuren oder Formaldehyd und Phenolsulfonsäuren. Das Molverhältnis Formaldehyd: Aromat liegt dabei in der Regel bei 1 : 2 bis 2 : 1.

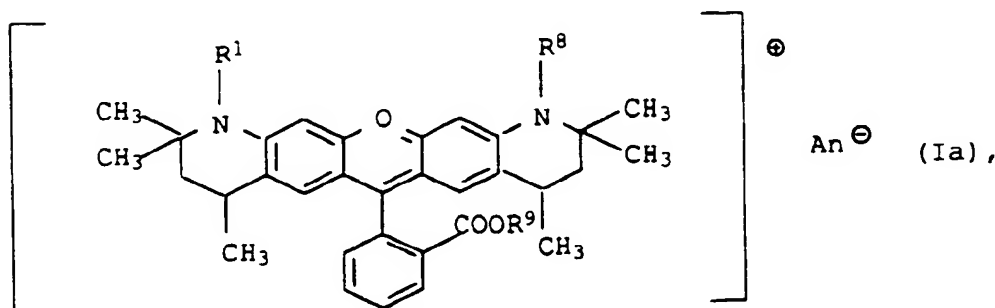
Die Polykondensate weisen in der Regel ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 300000, vorzugsweise 800 bis 70000, auf.

In Abhängigkeit vom Molekulargewicht weisen die Anionen auf Polymerisat- oder Polykondensatbasis in der Regel 10 bis 2000 saure Gruppen im Molekül auf. Dabei stellt in der Regel des Rhodaminkation nicht das einzige Gegenion dar. Vielmehr können als weitere Gegenionen z. B. noch Protonen oder Natrium- oder Kaliumionen zugegen sein, wobei Protonen hervorzuheben sind.

Im allgemeinen weisen ca. 0,1 bis 80% der sauren Gruppen im Anion auf Polymerisat- oder Polykondensatbasis das Rhodaminkation als Gegenion auf.

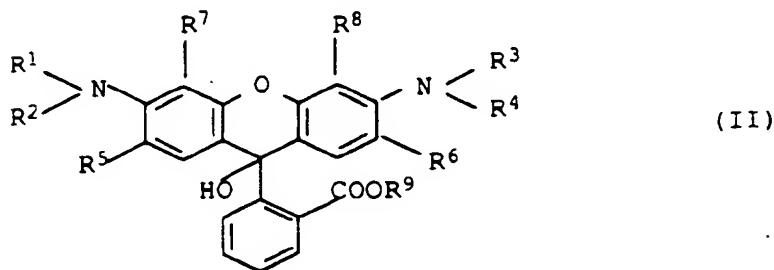
Bevorzugt sind Rhodaminderivate der Formel I, in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 – C_4 -Alkyl bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Rhodaminderivate der Formel Ia



in der R^1 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C_1 – C_4 -Alkyl, dabei insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten und An^\ominus die obengenannte Bedeutung besitzt.

Die neuen Rhodaminderivate der Formel I werden vorteilhaft erhalten, wenn man die neutrale Farbstoffbase, die in der Lactonform oder in einer chinoiden Form vorliegen kann oder die der Formel II



gehört, in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Wasser, niedere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol, oder Gemische dieser Lösungsmittel, löst und mit sauren Gruppen aufweisendem Polymerisat oder Polykondensat versetzt. Dabei ist es vorteilhaft, einen Überschuß an Polymerisat oder Polykondensat zu verwenden. Bezogen auf 1 mol Rhodaminfarbstoff wendet man in der Regel 1 bis 500, vorzugsweise 4 bis 300 Moläquivalent, Polymerisat oder Polykondensat an. Nach einer Nachrührphase von 0,25 bis 24 Stunden bei einer Temperatur von 10 bis 50°C sind die neuen Rhodaminderivate der Formel I gebildet und können in dieser Form oder gegebenenfalls nach Entfernen des Lösungsmittels ihrer Anwendung zugeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Rhodaminderivate eignen sich in vorteilhafter Weise zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, zur Einarbeitung in Polymeren oder zur Herstellung von Tinten. Weiterhin können sie bei der Herstellung von Tonern für die Elektrophotographie oder bei der Herstellung von Fluoreszenzpigmenten zur Anwendung kommen.

Sie zeichnen sich durch eine verbesserte Lichtechtheit gegenüber herkömmlichen Rhodaminen aus.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Allgemeine Herstell- und Meßvorschrift

Eine Lösung von 1,0 g neutraler Farbstoffbase in 300 ml Wasser wird mit 50,0 g eines anionischen Polymerisats oder Polykondensats versetzt und 12 Stunden bei 20°C gerührt.

Das resultierende Reaktionsgemisch wird mit einer Drahttrake auf einen Glaträger aufgetragen und in einem Spektrometer die Absorption gemessen. Die Dicke des Films wird dabei so gewählt, daß im Absorptionsmaximum der Filme eine Transmission von 10 bis 25% erhalten wird.

Diese Schichten werden in einem Sun-Tester der Fa. Hanau mit einer 1500 Watt-Xenonampe belichtet. Nach bestimmter Zeitabständen wird die Zunahme der Transmission spektrometrisch erfaßt.

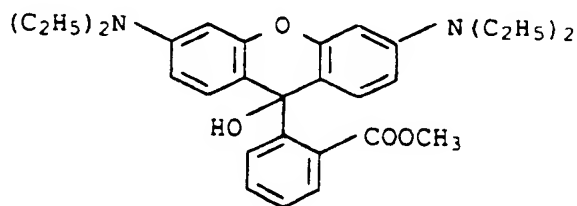
Innerhalb eines nicht zu großen Intervalls der Transmissionszunahme (z. B. von ca. 15% auf ca. 40%) wird die Steigung der Ausgleichsgerade durch die Meßpunkte bestimmt, der erhaltene Zahlenwert ist das Maß für die Lichtechtheit.

Der in Tabelle 3 angegebene Zahlenwert hat die Dimension: Transmissionszunahme in Prozent je Stunde Belichtungsdauer.

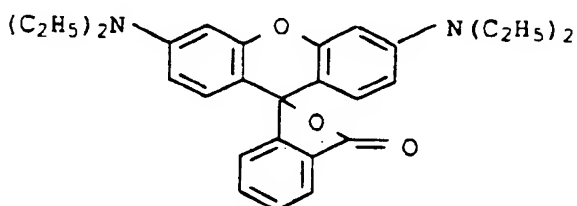
Folgende neutrale Farbstoffbasen wurden verwendet.

Tabelle 1

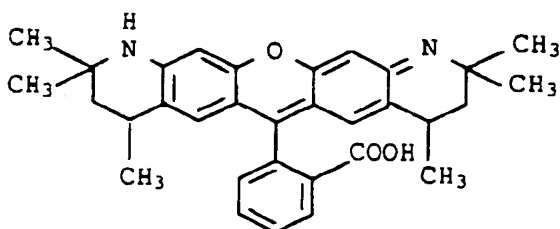
Verbindung
Nr.



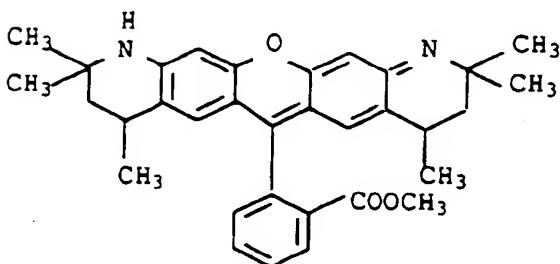
1



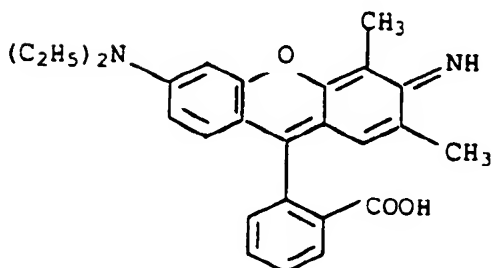
2



3



4



5

Folgende Polymerisate/Polykondensate wurden verwendet.

Tabelle 2

Nr.	Polymerisat/Polykondensat	Mittleres Molekulargewicht
1	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat	
2	Polyacrylsäure	4.000
3	Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymerisat	3.000
4	Polyacrylsäure	20.000
5	Polyacrylsäure	100.000
6	Polyacrylsäure	250.000
7	Copolymerisat aus Maleinsäure und 3-Hydroxypropylacrylat	1.200
8	Copolymerisat aus Acrylsäure und 3-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-1-en	
9	Copolymerisat aus Acrylsäure und N-(1-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-2-yl)acrylamid	
10	Polyacrylsäure, schwach vernetzt	
11	Copolymerisat aus Maleinsäure und Vinylmethylether	
12	Rohnaphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat	

In der folgenden Tabelle 3 sind die nach der obengenannten Methode gemessenen Lichtechtheitswerte der neuen Rhodaminderivate aufgeführt.

Tabelle 3

Bsp.-Nr.	Zugrunde- liegende Farbstoffbase (Tab. 1)	Polymerisat/ Polykondensat (Tab. 2)	Lichtechtheit
1	1	1	0,57
2	1	2	0,94
3	1	3	1,25
4	1	4	2,69
5	1	5	1,56
6	1	6	1,41
7	1	7	2,42
8	1	8	0,93
9	1	9	1,04
10	1	10	1,25
11	1	11	1,44
12	2	8	1,20
13	5	2	1,33
14	3	2	0,32
15	4	2	0,20

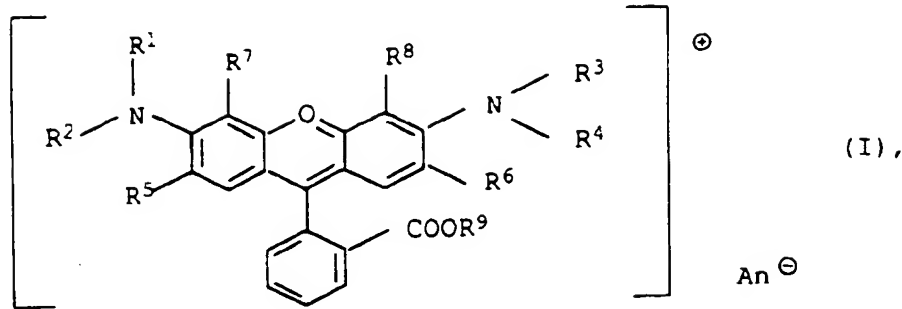
In Tabelle 4 sind zum Vergleich die Lichtechtheitswerte von Rhodaminfarbstoffen mit üblichen Gegenionen oder der entsprechenden neutralen Farbstoffbase aufgeführt.

Tabelle 4

Bsp.-Nr.	Zugrunde- liegende Farbstoffbase (Tab. 1)	Anion	Lichtechtheit
16	1	ZnCl_3^\ominus	46,96
17	2	Cl^\ominus	96,01
18	3	$\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$	33,82
19	4	$\text{CH}_3\text{OSO}_3^\ominus$	12,00
20	5	—	21,80

Patentansprüche

1. Rhodaminderivate der Formel I



in der

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituierten C_1-C_4 -Alkyl oder jeweils R^2 und R^5 oder R^4 und R^6 zusammen 1,3-Propylen, das ein- bis dreifach durch C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl,

R^9 Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_4 -Alkyl oder einen Rest der Formel $(C_2H_4O)_nH$, in der n für 2 oder 3 steht, und

An^\ominus das Äquivalent eines Anions, das sich von einem Polymerisat oder Polykondensat ableitet, das jeweils saure Gruppen enthält, bedeuten.

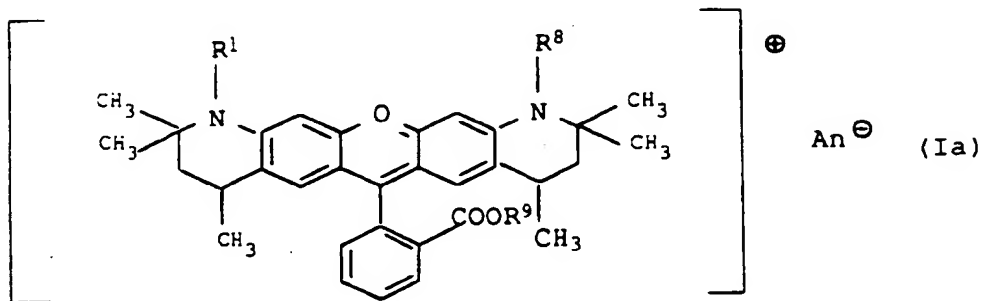
2. Rhodaminderivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Gruppen im Anion Carboxylat- oder Hydroxysulfonatgruppen sind.

3. Rhodaminderivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht des Anions, das sich von einem polymerisat oder Polykondensat ableitet, 500 bis 300 000 beträgt.

4. Rhodaminderivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß An^\ominus das Äquivalent eines Anions bedeutet, das sich von einem Homo- oder Copolymerisat ableitet.

5. Rhodaminderivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^9 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl bedeuten.

6. Rhodaminderivate nach Anspruch 1, die der Formel Ia



gehören, in der R^1 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl bedeuten und An^\ominus die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt.

7. Verwendung der Rhodaminderivate gemäß Anspruch 1 zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, zur Einarbeitung in Polymeren oder zur Herstellung von Tinten.

- Leerseite -